

อรสุรางค์ โสภิพันธุ์ : ปัจจัยที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอลและ  
การเกิดไฮโมคัลปลิงของกรดแอริลโบโรนิก (CATALYTIC PARAMETERS FOR  
PHENOL HYDROXYLATION AND ARYLBORONIC ACID HOMOCOUPLING)  
อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.จตุพร วิทยาคูณ, 183 หน้า.

วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์นี้เพื่อเข้าใจคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีส่งผลต่อ  
ประสิทธิภาพการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอลและการเกิดไฮโมคัลปลิงของกรดแอริลโบโรนิก  
สำหรับการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์บีตา และเอ็มซีเอ็ม -22  
ในรูปแอมโมเนียม ( $\text{NH}_4\text{BEA}$  และ  $\text{NH}_4\text{MCM-22}$ ) และรูปโปรตอน ( $\text{HBEA}$  และ  $\text{HMCM-22}$ ) เป็น  
ตัวรองรับ โดยเติมเหล็กบนตัวรองรับซีโอไลต์โดยวิธีการทำให้เอบซุ่ม วิธีการแลกเปลี่ยนไอออนใน  
สถานะของเหลว และวิธีการผสมทางกายภาพ พบว่าปริมาณเหล็กที่เติมลงไปโดยวิธีการแลกเปลี่ยน  
ไอออนในสถานะของเหลวเป็นเฟส  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ซึ่งอยู่ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ และมีปริมาณน้อยกว่าที่  
เติมโดยวิธีการทำให้เอบซุ่มและวิธีการผสมทางกายภาพ โดยเหล็กบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก  
วิธีการทำให้เอบซุ่มและการผสมทางกายภาพเป็นอนุภาคของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  กระจายบนผิวหน้าของซีโอไลต์  
จากการเร่งปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีการ  
แลกเปลี่ยนไอออนในสถานะของเหลวมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดโดยมีอัตราการเร่ง  
ปฏิกิริยาเร็วที่สุด และมีการสูญเสียมวลน้อยที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา มีค่าการแปลงผันของฟีนอล  
ประมาณร้อยละ 55 - 65 และค่าจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ (แคทริคอลและไฮโดรควิโนน) รวมเท่ากับ  
ร้อยละ 70 ประสิทธิภาพที่ดีเยี่ยมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนใน  
สถานะของเหลวมาจาก  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ที่อยู่ภายในรูพรุนของซีโอไลต์

เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณอะลูมิเนียมในตัวรองรับ ได้กำจัดอะลูมิเนียมในซีโอไลต์บีตา  
โดยใช้กรดไนตริกเกิดเป็น D-BEA และเติมเหล็กเข้าไปในช่องว่างเตตระฮีดรัลที่เกิดขึ้นในตัว  
รองรับโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนในสถานะของเหลว การกำจัดอะลูมิเนียมมีผลทำให้เกิดการหุด  
ตัวของแลตทิซของซีโอไลต์ และการเติมเหล็กมีผลทำให้เกิดการขยายตัวกลับของแลตทิซ โดย  
ส่วนมากเฟสของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ใน D-BEA อยู่ที่ตำแหน่งการแลกเปลี่ยนไอออน อัตราการเกิดปฏิกิริยา การ  
เติมหมู่ไฮดรอกซิลลดลงตามการเพิ่มขึ้น ของเวลาที่ใช้ในการกำจัดอะลูมิเนียมจนถึง 180 นาที

จากนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ณ เวลาที่ใช้ในการกำจัดอะลูมิเนียมที่ 240 นาที เนื่องจากการรุกรานซีโอไลต์มีขนาดเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับซีโอไลต์บีตา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนตัวรองรับ D-BEA สามารถเพิ่มความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์แคทอลิกและไฮโดรควิโนนเป็นร้อยละ 80 และมีการสูญเสียมวลน้อยที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา

เพื่อเข้าใจสาเหตุของการสูญเสียมวลในปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิลบนฟีนอล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เร่งปฏิกิริยาแล้วถูกนำศึกษาต่อโดยเทคนิคการเกิดออกซิเดชันโดยที่มีการควบคุมการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ปริมาณได้จากการเกิดออกซิเดชันโดยที่มีการควบคุมการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมีความสอดคล้องอย่างดีกับการสูญเสียมวลของคาร์บอนจากปฏิกิริยา นอกจากนี้ปริมาณและธรรมชาติของโค้กขึ้นอยู่กับปริมาณเหล็กบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซอฟโค้กเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวิธีการทำให้เปียกชุ่มและวิธีการผสมทางกายภาพ นอกจากนี้ยังพบกรดอินทรีย์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแคทอลิก ไฮโดรควิโนน และเบนโซควิโนนโดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งทดสอบและยืนยันจากเทคนิค Attenuated total internal reflectance spectrometry (ATR) และเทคนิคโครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC)

สุดท้ายนี้ การเกิดไฮโดรคัปปลิงของกรดแอริลโบโรนิกของตัวเร่งปฏิกิริยาอัลลอยด์นาโนคลัสเตอร์ของทองและแพลเลเดียมบนตัวรองรับไคโตซานถูกศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au}_{0.81}\text{Pd}_{0.19}:\text{chit}$  มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Au}:\text{chit}$  และจากความสัมพันธ์ของค่า Hammett แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดผ่านกลไกแบบหลากหลายหรือมีความหลากหลายของตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยานี้

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา \_\_\_\_\_

ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา \_\_\_\_\_

ONSULANG SOPHIPHUN : CATALYTIC PARAMETERS FOR PHENOL  
HYDROXYLATION AND ARYLBORONIC ACID HOMOCOUPLING.

THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. JATUPORN WITTAYAKUN, Ph.D.

183 PP.

IRON/ ZEOLITE BEA/ DEALUMINATED-BEA/ ZEOLITE MCM-22/ INCIPIENT  
WETNESS IMPREGNATION/ LIQUID STATE ION EXCHANGE/ PHYSICAL  
MIXING/ PHENOL HYDROXYLATION/ CHITOSAN/ GOLD-PALLADIUM/  
OXIDATIVE HOMOCOUPLING OF ARYLBORONIC ACID.

The objective of this thesis was to understand properties of catalysts and influence the catalytic performance in phenol hydroxylation and oxidative homocoupling of arylboronic acid. For phenol hydroxylation, Fe was employed as an active metal; zeolite BEA and MCM-22 in ammonium form ( $\text{NH}_4\text{BEA}$  and  $\text{NH}_4\text{MCM-22}$ ) and proton form (HBEA and HMCM-22) were used as supports. Fe was introduced onto the zeolite supports by incipient wetness impregnation (IWI), liquid state ion-exchange (LSIE) and physical mixing (PM). Fe loading in LSIE catalysts was much lower than that in IWI and PM catalysts with isolated  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inside the pore of zeolite. The Form of Fe in IWI and PM catalysts was  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles on the external surface of zeolite. From the phenol hydroxylation testing, the catalyst prepared from LSIE was the most active as it gave the fastest reaction rate and the lowest mass loss. The conversion of phenol was about 55 - 65% while the product selectivity (CAT and HQ) was 70%. The superior property of the catalyst from LSIE came from the presence of isolated  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inside the pore of zeolite. To further study

the influence of the Al content in support, the zeolite HBEA was dealuminated by  $\text{HNO}_3$  producing D-BEA and replaced with Fe in the T-vacant site by LSIE method. The dealumination resulted in a contraction of the zeolite lattice and the Fe insertion resulted in an expansion. The isolated  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  at the ion-exchange position was favored on the D-BEA. The reaction rate decreased with the dealumination time until 180 min, then increased at the dealumination time of 240 min attributing to the opening of zeolite pore. Compared to Fe supported on BEA, the Fe supported on D-BEA raised the product selectivity (CAT and HQ) to 80% and reduced the mass loss.

To understand the cause of the carbon mass loss after phenol hydroxylation, the spent catalysts were studied by temperature programmed oxidation (TPO). The amount of coke from TPO was in good agreement with the carbon mass loss. The amount and nature of coke was depended on the Fe loading method. Softer coke was produced from IWI and PM catalysts. Besides the deep oxidation of CAT, HQ and BQ by  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formation of organic acids was suspected and then confirmed by Attenuated Total Internal Reflectance Spectrometry (ATR) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC).

Finally, the homocoupling of arylboronic acid over bimetallic Au/Pd alloy nanoclusters stabilized by chitosan was studied. The catalyst  $\text{Au}_{0.81}\text{Pd}_{0.19}:\text{chit}$  was the most active, particularly in comparison with monometallic Au:chit. The observed Hammett correlation indicates that the reaction is likely to occur by multiple mechanisms or multiple catalytic sites probably involved in bimetallic catalysis.

School of Chemistry

Student's Signature \_\_\_\_\_

Academic Year 2014

Advisor's Signature \_\_\_\_\_